Über

Vergilben von Papier.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Viktor Schoeller

aus Düren (Rheinland).

Referent: Professor Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Professor Dr. Andreas Lipp.
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1912.

München 1912.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

Über

Vergilben von Papier.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Viktor Schoeller
aus Düren (Rheinland).

Referent: Professor Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Professor Dr. Andreas Lipp.
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1912.

München 1912.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0104

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde vom Mai 1910 bis Februar 1912 im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schultz, für sein Entgegenkommen und für seine mannigfaltigen Ratschläge und Anregungen meinen besten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
A.	Einleitung	9
B.	Methode zur schnellen Prüfung der Vergilbbarkeit des Papieres .	11
C.	Allgemeine Orientierung, wo die Vergilbbarkeit der Papiere zu suchen ist	15
D.	Harzleimung	19
	1. Harzleimung ist ein wesentlicher Faktor der Vergilbung . .	19
	2. Vergilbung durch Harzleim und Eisengehalt	20
	3. Die Eigenvergilbung des Harzes und Versuche sie zu verhüten .	27
E.	Die Chlorbleiche	37
F.	Zusammenfassung	41

A. Einleitung.

Die Frage nach der Ursache des Vergilbens des Papieres trennt sich nach den Gesichtspunkten: enthält das Papier Holzschliff oder ist es holzschlifffrei? Die Tatsache, dafs Holzschliff enthaltende Papiere, z. B. Zeitungspapiere, aufserordentlich schnell am Lichte vergilben, ist allgemein bekannt. Weit lästiger und für die Anwendung des Papieres zu Dokumenten und in Zeichenbureaus wichtiger ist die Eigenschaft, dafs selbst Papiere aus reinsten Lumpenfasern ein nicht unbedeutendes Vergilben zeigen, ebenso wie die Papiere, die Zusätze von holzschlifffreier Cellulose aus Stroh und Holz enthalten, wenn auch lange nicht in dem Mafse wie ligninhaltige Papiere. Während z. B. ein Zeitungspapier nur kurze Zeit hindurch sich weifs erhält, zeigt sich das Vergilben holzschlifffreier Papiere, wenn sie nicht gerade direkt dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, erst nach dreiviertel bis einem Jahr.

Bei der Suche nach dem Grunde des Vergilbens solcher holzschlifffreier Papiere mufs man wieder unterscheiden zwischen Vergilben und Verschiefsen. Um einen Stoff von ursprünglich gelblicher Nuance recht weifs zu erhalten, setzt man ihm blauen Farbstoff zu. Erleidet der Farbstoff im Laufe der Zeit Veränderungen, sei es durch Zersetzung desselben, durch Bestandteile im Papier, wie es bei Ultramarin durch eventuellen Säuregehalt geschieht, oder sei es durch Lichtunechtheit des Farbstoffs, so wird sich eine neue Farbtönung bilden, das Papier wird verschiefsen.

Durch den Farbstoffzusatz, den fast jedes Papier erhält, wird die Untersuchung auf Vergilbbarkeit und nach den Gründen derselben sehr erschwert. Oft können Trugschlüsse über das Vergilben gezogen werden aus scheinbarem Verändern oder Nichtverändern der Weifse des Papieres, wo tatsächlich der Farbstoff durch seine Zersetzung Vergilbung vortäuschte oder verdeckte. Bei den im fol-

genden beschriebenen Untersuchungen nach der Ursache des Vergilbens sind deshalb meist Papiere synthetisch hergestellt worden. Fein gemahlener Halbstoff — meist wurden neue Wäscheabschnitte aus Baumwolle und Leinen gemischt verwendet — wurde feucht in Wasser durch Rühren suspendiert, in der Regel 100 g Stoff auf drei Liter Wasser.

Diese Suspension gab man in eine flache Schale, die etwa vier Liter faſste, und der Stoff wurde auf einem abnehmbaren Holzrahmen, der ein viereckiges Stück Papiermaschinensieb enthielt, herausgeschöpft, das Wasser ausgeschüttelt, dann der Stoff zwischen Löschpapier trocken gepreſst und weiter untersucht. Soweit fertige Papiere in Betracht kamen, war die Zusammensetzung bekannt. Das Verschieſsen kennzeichnete sich durch eine Nuancierung nach Grün hin, aus der man aber nach einiger Übung meist die Stärke des eigentlichen Vergilbens herausseben kann. Die folgenden Untersuchungen umfassen die Aufgabe, die Gründe des Vergilbens holzschlifffreier Papiere zu erforschen mit Abzug eines eventuellen Verschieſsens durch Farbstoffzusätze.

Direkte Arbeiten über dieses Thema hat Herr Dr. Klemm durchgeführt.[1]) Nach diesen Untersuchungen sind der alleinige Grund der Vergilbbarkeit der Hadernpapiere und solcher aus gebleichten Holzzellstoffen die organischen Eisenseifen, Verbindungen von Harz mit Eisen. Harz wird zur vegetabilischen Leimung benutzt. Die mit Soda hergestellte Harzseife wird auf der Faser durch Alaun gefällt und erzeugt die nach Wurster fast nur aus feinst verteiltem Harz und etwas Aluminiumoxyd bestehende Harzleimung.[2]) Es ist bis heute noch nicht endgültig entschieden, welche Rolle das Aluminium bei der Leimung spielt. Sicher entsteht, wenigstens zum kleinen Teil, eine Verbindung des basischen Aluminiumoxyds mit der Harzsäure, das harzsaure Aluminium. Zugleich mit dem Aluminium wird nun das im Alaun enthaltene Eisen als organische Eisenverbindung gefällt. Diese Verbindung soll das Vergilben erzeugen und nach der Eisenmenge im Alkoholätherauszug die Vergilbbarkeit des Papieres bestimmbar sein. Diese Vergilbungstheorie wird später noch erwähnt und untersucht.

1) Wochenblatt für Papierfabrikation, 1901 Nr. 27. Klemm, Handbuch der Papierkunde 1910, S. 212, 293.

2) Wurster, Ch. B. 10, 1794. — Poly J., 226, 600 und 226, 67.

B. Methode zur schnellen Prüfung der Vergilbbarkeit des Papieres.

Da die Beurteilung nach der Vergilbbarkeit eines Papieres durch Lagern bis zu einem Jahr dauert, war es von Wichtigkeit, wo es sich darum handelte, viele Vergilbungsproben zu machen, einen beschleunigenden Faktor einzuschalten, der es gestattete, in möglichst kurzer Zeit zu entscheiden, ob und wie stark ein Papier vergilbt. Ein solcher Faktor ist das Sonnenlicht oder als Ersatz das Licht der Bogenlampe. Tatsächlich werden in der Praxis Vergilbungsuntersuchungen durch Belichtungsproben angestellt, die gestatten, innerhalb weniger Tage das Urteil über Vergilbbarkeit zu fällen. Es wurden diesbezüglich folgende Versuche gemacht: Verschiedene Sorten Papier, animalisch- und harzgeleimte, nur harzgeleimte, solche aus reinen Hadern und solche aus Hadern mit Stroh- und Holzcellulose wurden in zwei Kästen gehängt, der eine mit durchlässigem weifsen, der andere mit porösem schwarzen Stoff umgeben, so dafs durch beide Kästen die Luft ungehindert streichen konnte. Der weifse Kasten wurde während dreiviertel Jahre der Sonne ausgesetzt, der schwarze nur der Luftzirkulation. Dieselben Proben wurden aufeinander gelagert in einem Fache aufbewahrt. Das Resultat war folgendes: Die Papiere, die je unter gleichen Bedingungen aufbewahrt worden waren, waren für sich ziemlich gleich vergilbt, die Papiersorten neigten also zu einem gleichen Vergilbungsgrad. Die Papiere in dem hellen Kasten waren aber bedeutend gelber als die des dunklen, und diese wiederum mehr vergilbt als die gelagerten Papiere. Ferner, ein und dieselbe Sorte Papier in dem hellen Kasten vorne, also der Sonne zu, und hinten hingehängt, zeigte einen schwachen Unterschied, so dafs die der Sonne zugewandte Probe stärker gelb war als die andere. Diese Versuche lassen den Schlufs

zu, daſs im Vergleich zum Lagern Licht und Luft beschleunigende Faktoren sind und zwar Licht mehr als Luft. Für die Untersuchungen im folgenden wurde nun ein neuer, beschleunigender Faktor eingeführt, der noch schneller wirkt als das Licht, das ist die Wärme. Es war die Beobachtung gemacht worden, daſs Papiere, in einem Heiſswassertrockenschrank von 95° eingelegt, nach einigen Stunden deutliches Vergilben zeigen. Diese Eigenschaft der Wärme wurde mit der Vergilbbarkeit durch das Licht verglichen.

1. Verschiedene fertige Papiersorten wurden, zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt, acht Tage hindurch der Sonne ausgesetzt. Nach dieser Zeit waren die belichteten Seiten mehr oder weniger stark vergilbt. Je nach dem Vergilbungsgrad wurden die einzelnen Papiere mit Zahlen versehen. Auf der unbelichteten Rückseite zeigte sich eine interessante Erscheinung. An der Stelle, wo auf der anderen Seite das schwarze Papier gelegen hatte, zeigten die Papiere hier schwaches Vergilben, wahrscheinlich hervorgerufen durch die Wärme der auf das schwarze Papier fallenden Sonnenstrahlen. Diese Vergilbung durch Wärme war aber zu schwach, um als Vergleichsmaſs zwischen Licht und Wärme zu dienen. Es wurde eine neue Probe derselben Papiere der Wärme von 95° im Trockenschrank während fünf Stunden ausgesetzt und auch hier nach Maſs der Vergilbung mit Zahlen versehen.

Tabelle I.

Vergleich zwischen Einfluſs von Licht und Temperatur auf fertige Papiere. (Die Zahlen einer Horizontalreihe bedeuten annähernd gleich stark vergilbte Papiere.)

1. Einfluſs des Lichtes:

1	2	3	4	5	6
7	8				
9	10	11	12	13	14
15	16				
17	18	19	20		

2. Einfluſs der Temperatur:

1	2	3	4	
5	9	10	12	13
6	7	8	11	15
16	17	18	19	20.

Soweit die Schwierigkeit, besonders auch durch den Einfluſs des Verschiefsens durch Farbstoffzersetzung, die oft sehr geringen Farbschwankungen mit Zahlen zu versehen, nicht Ungenauigkeiten verursacht, stimmt der Zusammenhang zwischen Vergilben durch Licht und Wärme gut überein.

2. Einige durch langjähriges Lagern in verschiedener Stärke vergilbte Papiere wurden der Wärme von 95° ausgesetzt. Über die ziemlich schwache Vergilbung durch das Lagern breitete sich das Vergilben durch die Wärme. Hier blieb das Wärmevergilben der durch Lagern weniger veränderten Papiere hinter dem der anderen zurück. Andererseits wurde ein fertiges Papier, welches als fast unvergilbbar durch Lagern bekannt war, der Wärme von 95° ausgesetzt. Nach drei Stunden zeigte sich absolut keine Veränderung des Farbtones, erst nach acht Stunden konnte schwaches Vergilben beobachtet werden. Diese Versuche zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen Vergilben durch Lagern und durch Wärme.

3. Während die bisherigen Versuche mit fertigem Papier angestellt waren, bei denen ja als Störungsmoment das Verschiefsen neben dem Vergilben auftrat, wurden in einem neuen Versuchszyklus verschiedene Stadien während der Papierbereitung festgehalten, teilweise mit Halbstoffen der Fabrikation entnommen, teilweise selbst hergestellten Proben. Diese Versuche sind auch insofern wichtig, weil sie orientierenden Aufschluſs über das Vergilben gaben und sind in der Tabelle III sämtlich aufgezählt. Ein Teil der Proben wurde neben der Wärme auch dem Lichte ausgesetzt und ermöglichen also den Vergleich zwischen Wärme- und Lichteinfluſs. Insofern die Proben hierfür in Betracht kommen, sind sie in folgender Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Vergleich zwischen Einfluſs von Licht und Temperatur auf Papiere in verschiedenem Stadium des Entstehens. (Die wagerechten Zahlen bedeuten gleichen Vergilbungsgrad.)

1. Lichteinfluſs:

1	2	3	4	5	unverändert,
6					
7					
8	9	10	11	12.	

2. Temperatureinfluſs:

1 2 3 unverändert,
4 nach 30 Stunden Erhitzen kaum merklich verändert,
5 nach 24 Stunden eben verändert,
6 nach 24 Stunden deutlich gelb,
7 recht gelb nach 12 Stunden,
8 9 10 11 12 noch gelber als 7.

---

1 2 ungebleichter, ungeleimter Halbstoff,
3 neue Wäscheabschnitte mit sehr verdünnter Bleiche sieben Stunden gebleicht und einen Tag gelagert,
4 Wäscheabschnitte in starker Bleiche sieben Stunden gebleicht,
5 Wäscheabschnitte in derselben Bleiche 23 Stunden gebleicht,
6 Wäscheabschnitte in derselben Bleiche acht Tage gelagert,
7 geleimter Stoff (Fabrikbetrieb),
8 9 10 11 12 geleimte Stoffe selbst hergestellt.

Auch hier ist der Vergilbungsgrad durch Zahlen angegeben, der bei diesen Proben mit einheitlicherer Behandlung schärfer zu bestimmen war. Die Übereinstimmung zwischen Einfluſs der Wärme und des Lichtes ist aufserordentlich grofs. Zu der Tabelle sei bemerkt, daſs die selbst angefertigten Leimungsproben hier und im nächstfolgenden mit ein und demselben Harz, einer Sorte B französischen Harzes hergestellt wurden, und zwar wurde ein fertiger Fabriksleim verwandt. Der Halbstoff wurde, wie in der Einleitung angegeben war, in Wasser suspendiert, dann der mit Wasser etwas verdünnte Harzleim zur Suspension gegeben, gut verrührt und das Fällungsmittel unter Rühren zugegeben, sei es Alaun oder Aluminiumsulfat, Kohlensäure, Essigsäure usw., die einzeln in Tabelle III angegeben sind. Dann wurden die Proben einige Stunden lang unter häufigem Rühren stehen gelassen und wie in der Einleitung angegeben die Schöpfproben genommen und der Hitze von 95° ausgesetzt.

Die Wärme gestattet also in kurzer Zeit ein Maſs für das Vergilben eines Papieres festzulegen. Um Papiere auf Vergilbbarkeit miteinander zu vergleichen bringt man sie im selben Trocknungszustand in den Heifswassertrockenschrank und setzt sie der Temperatur von 95° so lange aus, bis eins zu vergilben beginnt. In der Regel genügen bei geleimten Papieren drei bis fünf Stunden, gewisse ungeleimte, nur gebleichte zeigen erst nach 24 bis 30 Stunden Vergilben. Diese werden aber dann als fast unvergilbbar gelten, wie Filtrierpapier. Man kann sich so eine direkte Skala über Vergilbbarkeit festlegen, wenn man die Temperatur 95° und den Trocknungszustand der Papiere konstant läſst und die Zeit des Erhitzens verändert.

C. Allgemeine Orientierung, wo die Vergilbbarkeit der Papiere zu suchen ist.

Mit Hilfe des vorhin gefundenen Faktors der Wärme, der es gestattet, binnen einiger Stunden die Vergilbungsmöglichkeit und Intensität festzustellen, wurde nach den Gründen des Vergilbens geforscht, und zwar wurde zunächst systematisch vorgegangen und das Papier in seinen Entstehungsstadien verfolgt und in seinen verschiedenen Stadien auf Vergilben geprüft. Dabei wurden, soweit sie praktisch vorkommen, Stadien im Fabriksbetrieb selbst untersucht und auch synthetisch Stadien hergestellt. Diese Untersuchung gibt die Tabelle III an. Ein Teil dieser Tabelle war schon im vorigen als Tabelle II benutzt worden. Sie zeigt, an welcher Stelle im Fabrikationsbetrieb Vergilbungen eintreten können.

Tabelle III.

Tabelle zur Orientierung, wo die Vergilbung bei der Fabrikation einsetzt.

Versuchsreihe I.

Diverse Stoffe aus der Fabrikation selbst zur allgemeinen Orientierung.

1. Gewöhnliches Filtrierpapier:
   nach 16 Stunden Erhitzen unverändert,
   „ 30 „ „ unmerklich vergilbt.
2. Strohstoff gebleicht:
   nach 16 Stunden stark gelb,
   „ 30 „ nachvergilbt.
3. Stoff aus grauem Futternessel stark gebleicht:
   nach 16 Stunden äufserst schwach gelb,
   „ 30 „ etwas nachvergilbt.

4. Konzept Leinen stark gebleicht:
   nach 16 Stunden schwach gelb, stärker als 3,
   „ 30 „ deutlich nachvergilbt.
5. Stoffmischung mit Strohstoff:
   nach 16 Stunden sehr schwach gelb, Mitte zwischen 3 und 4,
   „ 30 „ unverändert.
6. Baumwollhalbstoff ungebleicht:
   nach 16 Stunden unverändert,
   „ 30 „ unverändert.
7. Stoffmischung ohne Strohstoff eine halbe Stunde lang mit Harzleim im Holländer gelassen:
   nach 16 Stunden stark gelb,
   „ 30 „ unverändert.
8. Mischung mit Strohstoff drei Stunden lang geleimt:
   nach 16 Stunden gelb wie 2 und 7,
   „ 30 „ nachvergilbt.
9. Dieselbe Mischung sechs Stunden lang geleimt:
   genau wie 8 vergilbt.

Versuchsreihe II.

Einfluſs des Fällungsmittels bei der Harzseife.

Die Proben sind alle gleich vergilbt und zwar so stark wie unter Versuchsreihe I Nr. 8 und 9.

1. Harz mit technischem Aluminiumsulfat gefällt.
2. „ „ Essigsäure gefällt.
3. „ „ Magnesiumsulfat und Essigsäure gefällt.
4. „ „ Kohlensäure gefällt.
5. „ „ Alaun gefällt.
6. „ „ Salzsäure gefällt (hier war der Stoff teilweise braun verbrannt).
7. „ aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt.
8. Der Stoff aus Wäscheabschnitten für sich nach 24 Stunden unverändert.
9. Der Stoff aus Wäscheabschnitten in verdünnter Salzsäure suspendiert, verbrannt wie bei 6.
10. Der Stoff in verdünnter Essigsäure suspendiert blieb unverändert.

Versuchsreihe III.

Einfluſs der Bleiche nach Zeitdauer und Stärke
(Bleiche Stärke 1 = 4° Bé.).

1. Wäscheabschnitte ungebleicht nach 24 Stunden unverändert.
2. Wäscheabschnitte sieben Stunden in Bleiche 1 : 750 ganz schwach gebleicht und einen Tag gelagert:
   nach 24 Stunden unverändert.
3. Baumwollstoff mittelgebleicht, acht Tage gelagert:
   nach 12 Stunden etwas vergilbt,
   „ 24 „ nachvergilbt.
4. Leinenstoff stark gebleicht, 14 Tage gelagert:
   nach 12 Stunden vergilbt,
   „ 24 „ stark nachvergilbt.
5. Gemischter Lumpenstoff mittelgebleicht, 21 Tage gelagert:
   nach 12 Stunden etwas vergilbt,
   „ 24 „ nachvergilbt.
6. Leinenstoff mittelgebleicht, zwei Tage gelagert:
   nach 12 Stunden vergilbt,
   „ 24 „ nachvergilbt.
7. Wäscheabschnitte sieben Stunden in Bleiche 1 : 750 gebleicht, nicht gelagert:
   nach 18 Stunden unverändert.
8. Wäscheabschnitte in Bleiche 1 : 200 sieben Stunden gebleicht, nicht gelagert:
   nach 18 Stunden unverändert.
9. Wäscheabschnitte in Bleiche 1 : 10 gebleicht, ungelagert:
   nach 18 Stunden unverändert,
   „ 30 „ ganz schwache Änderung.
10. Wäscheabschnitte in Bleiche 1 : 10 gebleicht, ungelagert:
    nach 24 Stunden schwache Vergilbung.
11. Wäscheabschnitte acht Tage in Bleiche 1 : 10 gebleicht:
    nach 24 Stunden ziemlich stark gelb.

Aus dieser Tabelle ersieht man:

1. Ein Halbstoff, wie er dem Halbzeug Holländer entnommen ist, also sortierter Lumpenstoff, der mit Soda gekocht und gemahlen wurde, vergilbt nicht.

2. Ungeleimte Stoffe, die dem Bleichprozeſs unterzogen waren, zeigten verschiedenartiges Verhalten. Stoffe, die der frischen Bleiche

entnommen wurden, waren gegen Vergilben äufserst beständig, selbst bei einer so starken Bleiche wie die Verdünnung 1 : 10 (1 = Chlorkalklösung von 4° Bé.), also wenn die Bleiche nicht nachhaltend einwirkt, sondern wie hier nach dem Prozesse gründlich verdünnt und ausgewaschen wurde. Stoffe aus den Stoffkisten, also wo die Bleichflüssigkeit zwar abgetropft war, aber doch längere Zeit nachhaltend einwirken konnte, ebenso Stoff aus Wäscheabschnitten, der tagelang in Bleiche direkt gelegen hatte, waren vergilbbar. Die Vergilbbarkeit durch Bleichflüssigkeit ist also eine Funktion der Behandlung. Ein gewöhnliches Filtrierpapier zeigt z. B. fast keine Vergilbung. Gebleichter Strohzellstoff, sowie Holzzellstoff neigen zur Vergilbung ebenso stark wie gebleichte gelagerte Halbstoffe. Im allgemeinen kann aber gesagt werden, dafs das Vergilben durch Bleiche nicht so intensiv ist wie das durch Harzleimung.

3. Geleimte Papiere zeigten starkes Vergilben. Ob der Leimprozefs erst kurz oder fast fertig vor sich gegangen war, in beiden Fällen fand ein Vergilben satt, das stärker war als das durch die Chloreinwirkung. Ferner schien es diesen Versuchen nach für den Vergilbungsgrad nicht wesentlich, ob das Harz aus der alkalischen Leimlösung mit Alaun, Kohlensäure, Essigsäure usw. oder aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt wurde. Bei Versuchsreihe II Nr. 5 war das Harz mit Salzsäure ausgefällt worden. Hier zeigten sich neben dem Vergilben, das den ganzen Stoff bedeckte, braune Flecken, die durch Bildung von Hydrocellulose durch die Salzsäure entstanden waren. In der Tat zeigte sich bei Einlegen von Stoff in verdünnte Salzsäure allein dieselbe Braunfärbung (II, 9). Bei der Fällung mit Essigsäure trat nur Vergilben auf, beim Einlegen in Essigsäure allein blieb der Stoff unverändert (II, 2 u. 10).

Zwei Quellen für das Vergilben sind also gefunden worden, die Chlorbleiche und die Harzleimung. Zunächst sollen die näheren Ursachen der Vergilbung bei der Harzleimung besprochen werden und eventuell Mittel zur Verhütung, später noch kurz der Einfluſs der Chlorbleiche, der durch Tabelle III schon wesentlich erforscht wurde.

D. Die Harzleimung.

1. Harzleim ist ein wesentlicher Faktor der Vergilbung.

Im vorigen resultierte, dafs, wo in Papier Harz fein verteilt wird, Vergilbung eintritt. Es mufs nun, wenn die Harzleimung wirklich der wesentliche Vergilbungsgrund der Papiere ist, sich mit der Entfernung der Leimung auch wesentlich die Vergilbung aufheben lassen. Diesbezüglich wurden folgende Versuche angestellt:

a) Es wurden die in der vorigen Tabelle unter Versuchsreihe II erwähnten, selbsthergestellten harzgeleimten Halbstoffe, die durch Erhitzen zur Vergilbung gebracht worden waren, mit Ätheralkohl (2:1) mehrere Stunden hindurch am Rückflufskühler extrahiert. Nach dieser Zeit waren alle Proben ganz farblos geworden, nur die Probe, bei der das Harz durch Alaun gefällt war, war fast farblos. Wahrscheinlich war hier das colloidale Aluminiumoxyd der Hinderungsgrund zu einem totalen Entfernen alles Harzes. Natürlich entfernte sich die Braunfärbung des Stoffes durch Verbrennen der Cellulosefaser nicht in dem einen Fall (II, 5), wo Salzsäure als Fällungsmittel für das Harz angewendet worden war. Hier war eben neben den mit Ätheralkohol extrahierbaren Vergilbungsprodukten eine Hydrolyse der Cellulosefaser entstanden, die nicht unter der Bezeichnung Vergilbung geht. Insofern hier neben der Bildung von Hydrocellulose Vergilbung zu bemerken war durch das Harz, entfernte sie sich durch die Extraktion ebenfalls vollständig.

b) Verschiedene alte, durch langes Liegen stark vergilbte Papiere, die aus Hadern, Strohstoff- und Holzcellulose bestanden und nur harzgeleimt waren, wurden mit Ätheralkohol extrahiert. Auch hier trat bedeutende Aufhellung ein, wenn auch die Papiere nicht durchaus farblos wurden. Es lagen ja wahrscheinlich hier auch Vergilbungsgründe vor, die durch Chloreinwirkung und den Einfluſs der Holz- und Strohcellulose entstanden waren, und die natürlich durch Extraktion mit Ätheralkohol sich nicht entfernen liefsen. Bei einer

Reihe dieser Papiere trat Verschiefsen ein, da die Farbstoffzusätze unbekannt waren und möglicherweise extrahierbare Farbstoffe enthalten waren. Der Extrakt war gefärbt.

c) Eine Reihe von Papieren, die durch langjähriges Lagern vergilbt waren, wurde extrahiert. Diese Papiere bestanden nur aus schwachgebleichten Hadern, waren nur harzgeleimt und fast ohne Farbstoffzusatz. Es wurden verschiedene Papiersorten verwandt, jede Sorte als Zyklus verschiedener Jahrgänge, z. B. dieselbe Sorte vor 14, 10, 6, 4, 2 Jahren angefertigt, sowie je eine Probe einer Neuanfertigung. Die neu angefertigten Proben veränderten ihre Farbe nach der Extraktion nicht, die vergilbten Papiere zeigten, wenn auch nicht vollständiges Entfärben, so doch ganz bedeutende Aufhellung.

Die Voraussetzung, dafs mit Entfernung des Harzleimes sich auch ein grofser Teil der Vergilbung entfernen läfst, stimmt also nicht nur für selbst dargestellte und künstlich durch Hitze zur Vergilbung gebrachte Papiere, sondern auch für solche, die durch langjähriges Lagern vergilbt sind.

2. Vergilbung durch Harzleim und Eisengehalt.

Im vorigen war gefunden worden, dafs die Harzleimung bei der Vergilbung der Papiere eine wesentliche Rolle spielt. Es handelte sich nun darum zu finden, welche Umstände bei der Harzleimung das Vergilben bewirken, ob das Harz für sich selbst der Grund ist, oder ob Zusätze bei der Harzleimung, z. B. der Einflufs des Alauns, zur Vergilbung beigetragen. Der Klemmschen Vergilbungstheorie nach spielt eine Eigenvergilbung des Harzes eine untergeordnete Rolle gegenüber dem Vergilben durch das harzsaure Eisen, welches durch die Alaunfällung entsteht.

Bei den Versuchen, die in der Tabelle III festgelegt sind, und wo es sich darum handelte, sich über die Vergilbungsgründe im allgemeinen zu orientieren, waren verschiedene Fällungsvariationen des Harzes vorgenommen worden. Diese Fällungen waren zwar nicht mit quantitativ ganz gleichen Mengen Harzseife, Fällungsmittel oder Lumpenstoff vorgenommen worden, denn es handelte sich hier nur um ungefähre Orientierung, aber es schien ein ziemlich gleicher Vergilbungsgrad zu entstehen, einerlei ob das Harz aus der Harzseifenlösung durch Alaun, eisenhaltiges Fabriksulfat, Kohlensäure, Essigsäure oder sogar aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz gefällt wurde. Diesen Versuchen nach besitzt Harz an sich

eine bedeutende Eigenvergilbung. Wie weit diese Eigenvergilbung neben der Vergilbung nach der Klemmschen Theorie durch Eisenseifen für das Vergilben des Papieres von Einfluſs sein kann, darüber soll später entschieden werden.

Um über die Eigenvergilbung orientierende Schlüsse zu ziehen, wurden die folgenden Versuche mit drei Sorten französischen Harzes vorgenommen, einer fast farblosen Sorte A, einer Mittelsorte B und einer dunklen Sorte C. Von diesen Harzsorten wurden je 10 g in 70 ccm Alkohol gelöst und in eine Suspension von 100 g Hadernstoff in drei Liter Wasser unter Rühren eingetragen. Nach einer halben Stunde wurden von jedem Schöpfproben gemacht und die drei Proben die gleiche Zeit hindurch der Hitze von 95° ausgesetzt. Die Proben zeigten Vergilbung in der Stärke A, B, C, so daſs A schwächeres, C stärkeres Vergilben zeigte. Hiernach scheint der Zusammenhang zwischen der Färbung des Harzes und der Eigenvergilbung zu bestehen.

Wenn nach der Klemmschen Theorie Vergilbung durch harzsaures Eisen hervorgerufen wird, so kann eine Erklärung dafür, daſs die Eigenvergilbung des Harzes und Färbung desselben einen Zusammenhang zu haben scheinen, ebenfalls in einem Gehalt von harzsaurem Eisen im Rohharz zu suchen sein. Es wurde der Eisengehalt der drei Harzsorten bestimmt, nach der von Lunge und von Kéler ausgearbeiteten Methode,[3]) vereinfacht durch die Klemmsche Methode mit dem von Schopper hergestellten Eisenkolorimeter.[4]) Von jeder Harzsorte wurden Proben von je 1 g verascht, mit 1 ccm eisenfreier Salpetersäure aufgenommen, verdampft, mit zwei Tropfen Salpetersäure aufgenommen, 5 ccm Wasser zugesetzt und in einen Meſszylinder von 50 ccm Inhalt gegeben, dann wurden 5 ccm Rhodanammonlösung 1 : 10 zugegeben und mit 10 ccm Äther die Rotfärbung ausgeschüttelt. Der Eisengehalt der Sorte B überstieg weit die Skala, Sorte A enthielt Eisen Skala 12 bis 13, Sorte C mehr als 20, aber bedeutend weniger als Sorte B. Es genügten zur Bestimmung der relativen Mengen diese teilweise qualitativen Vergleichsmessungen, die zeigten, daſs kein Zusammenhang besteht zwischen Vergilben des Harzes und dem Eisengehalt im Harz. Die Eigenvergilbung muſs also andere Gründe haben, deren Erforschung aber erst Inter-

3) Zeitschrift für angewandte Chemie 1894, S. 669 und 1896.
4) Klemm, Handbuch der Papierkunde, 1910 S. 295.

esse gewinnt, wenn dieselbe neben der Vergilbung durch harzsaures Eisen aus der Alaunfällung für die Vergilbung des Papieres als wesentlich erkannt werden kann. Besteht nun ein proportionaler Zusammenhang zwischen Vergilbbarkeit durch Harzleimung und Gehalt an harzsaurem Eisen, oder kommt als wesentlich für die Harzleimvergilbung die Eigenvergilbung des Harzes neben derjenigen durch harzsaures Eisen in Betracht? Diese Fragen wurden in den nachfolgenden Versuchen einer Untersuchung unterworfen.

a) Es wurde zunächst untersucht, ob überhaupt eine Verbindung von Harzsäure mit Eisenoxyd entstehen kann, wenn Harz aus der Seifenlösung durch Alaun gefällt wird. Diese Versuche, die in einem über die Entstehung und Veränderlichkeit des harzsauren Eisens orientierenden Aufschlufs gaben, wurden im Reagensglas vorgenommen.

1. Verdünnter Harzleim wurde mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Es entstand eine bräunliche Fällung, die sich wesentlich von dem Aussehen des Eisenoxyds unterschied. Die Fällung war mit Äther vollkommen ausschüttelbar, wobei der Ätherextrakt braun gefärbt war. Es ist also hier eine neue Substanz entstanden.

2. Zum Unterschied von 1 wurde verdünnte Natronlauge mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt. Das entstandene Eisenoxyd war ganz anders gefällt als die Substanz unter 1, ferner mit Äther unausschüttelbar.

3. Der unter 1 ausgeschüttelte braune Ätherextrakt wurde mit Natronlauge versetzt, es schied sich Eisenoxyd aus und der Äther wurde farblos.

4. Der Ätherextrakt unter 1 wurde einmal mit verdünnter Salzsäure, das andere Mal mit Alaunlösung versetzt. Der Ätherextrakt blieb in beiden Fällen unverändert. Bei der Probe mit Salzsäure zeigte sich nach zwölfstündigem Stehen grünliche Färbung durch Lösung von Eisen in Salzsäure.

Diese Versuche ergeben: ein Eisensalz gibt mit Harzleim eine rosabraune Fällung, die im Gegensatz zu Eisenoxyd mit Äther ausschüttelbar ist. Sie enthält Harz, denn sie ist in Äther ausschüttelbar, sie enthält Eisen, denn sie sondert mit Natronlauge Eisenoxyd ab,

also handelt es sich hier um die Verbindung harzsaures Eisen. Wichtig ist, dafs diese Verbindung mit Alaunlösung beständig ist, dafs also, wenn harzsaures Eisen bei der Harzleimung durch Eisengehalt im Alaun entstanden ist, dieses durch Alaunüberschufs nicht vernichtet wird, sondern im Papier als extrahierbares harzsaures Eisen erhalten bleibt und der Vergilbungsgrund sein kann, wenn es selbst zum Vergilben neigt.

b) Wenn das harzsaure Eisen als Vergilbungsgrund neben der Eigenvergilbung des Harzes wesentlich in Betracht kommt, so kann es nicht gleichgültig sein, ob man aus dem Harzleim das Harz fällt mit reinem Alaun oder eisenhaltiger Ware. Es wurde eine Harzseifenlösung hergestellt, und Proben von je 100 g Schnippelstoff in Wasser mit je 50 ccm Harzlösung versetzt. Bei einer Probe wurde das Harz mit Essigsäure, bei einer anderen mit chemisch reinem Alaun, bei einer dritten mit chemisch reinem Aluminiumsulfat, bei einer vierten mit käuflichem technischen Aluminiumsulfat und bei einer fünften mit einem in der Praxis verwandten Sulfat gefällt. Das technische und das Fabriksulfat enthielten Eisen. Nachdem die Proben in gleicher Art der Hitze von 95° ausgesetzt waren, zeigten alle Proben das gleiche Vergilben, das mit Essigsäure gefällte Produkt einen etwas geringeren Grad, was wohl in der Schwäche der Essigsäure liegen mag. Jedenfalls war kein Unterschied in der Fällung mit dem eisenhaltigen und eisenfreien Produkt zu erkennen. Eine eventuelle Vergilbung durch das sicher entstandene harzsaure Eisen trat hinter der Eisenvergilbung des Harzes zurück.

c) Wenn harzsaures Eisen das Vergilben bedingt, so müssen die Eisenmengen beim Extrahieren von Papieren und die Vergilbbarkeit in einem direkten Verhältnis stehen. Nach der früher angegebenen Methode von Klemm-Schopper wurden verschiedene, nur harzgeleimte Papiere mit Ätheralkohol extrahiert, und der Eisengehalt im Extrakt bestimmt. Angewandt wurden je 3 g Papier, die Eisenbestimmung mit einer Extraktionsmenge vorgenommen, die einem halben Gramm Papier entspricht, damit die Färbung innerhalb der Schopperschen Skala fiel. Eine andere Probe derselben Papiere wurde erhitzt und die Vergilbbarkeit dem Grade nach steigend mit Zahlen versehen. Das Zeichen — bedeutet in der folgenden Tabelle eine sprunghafte Zunahme an Vergilbungsgrad der vorhergehenden Zahl gegenüber. Die Zahlen bei „Eisenmenge“ sind Skalenzahlen des Schopperschen Korolimeters.

Tabelle IV.

Zusammenhang zwischen Vergilbbarkeit einiger harzgeleimter Papiere und Gehalt an harzsaurem Eisen.

Vergilbbarkeit durch Hitze:	1	2	3	4	—	5	6	—	7	8
Eisenmenge:	11	2	2	7		2	9—10		3—4	11

Diese Messungen zeigen, dafs kein merkbarer Zusammenhang besteht zwischen Vergilbbarkeit und Gehalt an harzsaurem Eisen.

d) Um zahlenmäfsig zu bestimmen, wie weit neben der Eigenvergilbung des Harzes die Vergilbung durch harzsaures Eisen in Betracht kommt, wurden Proben von harzsaurem eisenhaltigem Harz dargestellt. Zu je 50 ccm einer Harzseifenlösung (20 g Harz in 200 ccm Lauge) wurden 5, 10, 20, 40 Tropfen einer Eisenchloridlösung (325:1000) gegeben, dann mit Alaunlösung stark angesäuert, die Fällung filtriert und auf Tonteller getrocknet. Hiermit sollte ein an harzsaurem Eisen reiches Harz erzielt werden. Die erhaltenen Substanzen waren hellbraun, mit Abstufung nach dem Eisengehalt. In Licht und Wärme wurden sie schnell dunkel bis fast schwarz. Die Verbindung mit dem geringsten Eisengehalt löste sich beim Kochen in Natronlauge dunkelbraun, fiel beim Erkalten aus. In Äther waren die Substanzen nur teilweise löslich. Aus dem Ätherextrakt fällte Natronlauge Eisenoxyd. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure wurde Eisen gelöst. In Ätheralkohol, worin harzsaures Eisen löslich sein mufste, löste sich keine der Substanzen vollkommen, am meisten die mit dem geringsten Eisengehalt, offenbar war bei allen zuviel Eisenchlorid angewendet worden und deshalb durch das Alkali auch Eisenoxyd gefällt worden. Diese Eisengehalte des Harzes waren sicherlich bedeutend zu hoch im Vergleich zu den Eisenmengen der Praxis. Es wurde also eine neue Fällung der Harzlösung mit Eisenchlorid gemacht, die ein Harzprodukt ergeben sollte, das an harzsaurem Eisengehalt der Praxis näher kam. Die höchste Eisenzahl bei den im vorigen vorgenommenen Extraktionsversuchen betrug 11 auf ein halbes Gramm Papier, also 22 auf ein Gramm. Das entspricht einer Eisenmenge von $^{22}/_{1\,000\,000}$ g in einem Gramm Papier. Das Papier wurde durch Extraktion mit Ätheralkohol, Verdampfung des Lösungsmittels auf Harzgehalt geprüft und enthielt 5% Harz. Also kommt bei diesem Papier auf 1 g Harz 0,0004 g Eisen oder 0,04% Eisen, eine Zahl, die wohl als hoch angenommen werden

darf. Als Extrem gibt die Papierprüfung von Herzberg[5]) den Gehalt von 0,01 g Eisen in 100 g Papier an, das wären bei der Annahme von 5% Harzgehalt 0,2% Eisen auf Harz bezogen. Wieviel Eisen befand sich nun bei den früher erwähnten Proben von harzsaurem Eisen in fester Form? Der Mindestgehalt war mit fünf Tropfen Eisenchlorid (325:1000) erzeugt. Bei jeder Fällung waren 5 g Harz zugegen. Nach einer Messung entsprechen 30 Tropfen 3 ccm, also ein Tropfen = 0,1 ccm. Wenn die Eisenchloridlösung 325:1000 stark war, so sind in einem Tropfen 0,02 g Eisen, also kommen bei der ersten Probe, wo fünf Tropfen angewendet waren, auf 1 g Harz 0,02 g Eisen oder 2% Eisen, eine Zahl, die den vorhin berechneten hohen Fall um das Fünfzigfache übertrifft und das Extrem um das Zehnfache. Es wurde nun versucht, den Extremfall praktisch darzustellen. 10 g Harz wurden verseift, auf 100 g Wasser verdünnt, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, mit Alaun das Harz ausgefällt, abfiltriert und auf Tonteller getrocknet. Bei diesem Produkt kommen auf 10 g Harz 0,02 g Eisen, also enthält das Harz 0,2% Eisen, was dem Extrem entspricht. Dieses Produkt war hell gefärbt wie das Harz selbst, zeigte nach längerem Lagern fleckenweises Braunfärben. Es war also auf diese Weise nicht gelungen, eine einheitliche Substanz herzustellen, auch gelang es nicht ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, aus dem das Produkt in den Stoff hineingebracht werden konnte. Aus Ätheralkohol, worin sich das Produkt glatt ohne Ausscheidung von Eisenoxyd löste, liefs es sich nicht ausfällen.

Um die Grenze zu bestimmen, innerhalb derer der Gehalt an harzsaurem Eisen das Vergilben des Harzes an sich nicht übertönt, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: 100 g Harz wurden verseift und auf zwei Liter verdünnt. Von dieser Lösung wurden je 100 ccm also jedesmal 5 g Harz angewendet und

1. 100 ccm der Harzlösung auf ein Liter verdünnt, mit $^1/_{10}$ Tropfen der Eisenchloridlösung unter Rühren versetzt (ein Tropfen Eisenchlorid in 100 ccm Wasser eingetragen und hiervon 10 ccm verwandt), dann unter Rühren das Harz mit 150 ccm Alaunlösung (1:10) gefällt und 100 g Halbstoff aus neuen Abschnitten zugegeben,

2. 100 ccm der Harzlösung auf ein Liter verdünnt und wie oben einen halben Tropfen Eisenchlorid zugegeben und wie unter 1 behandelt,

5) Papierprüfung (Herzberg) 1907, S. 177.

3. wie vorher mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt,
4. mit zwei Tropfen,
5. mit drei Tropfen,
6. mit vier Tropfen,
7. mit fünf Tropfen,
8. mit zehn Tropfen,
9. ohne Eisenchloridzusatz, nur das Harz mit 150 ccm Alaun ausgefällt.

Bei der Zugabe von fünf Tropfen entstand schon bei der Fällung deutliche Braunfärbung durch Ausscheidung von Eisenoxyd, und bei 10 Tropfen eine schon ziemlich dunkle Färbung. Fünf stärker noch bei 6, und bei 10 schon ziemlich dunkle Färbung. Fünf Tropfen sind also die Grenze, wo neben harzsaurem Eisen sich Eisenoxyd auszuscheiden beginnt. Der Hitze ausgesetzt wurden nur die Proben bis fünf Tropfen. Sie ergaben, dafs $^1/_{10}$ und $^1/_2$ Tropfen als Zusatz keine merkbare Veränderung gegenüber der Eigenvergilbung des Harzes (9) verursachte. Ab einem Tropfen Zusatz zeigte sich etwas stärkere Färbung gegenüber 9, was bei zwei bis vier Tropfen ganz bedeutend schnell zunahm. Bei jeder Probe waren 5 g Harz zugegen, bei 1. $^1/_{10}$ Tropfen = 0,002 g Eisen, also ein Eisengehalt von 0,04%, 2. mit 0,2% Eisen, ergibt den Extremfall von Eisengehalt, der im Papier bis jetzt beobachtet wurde. Es wurde bei dieser Menge kein Mehrvergilben gegenüber dem Eigenvergilben des Harzes beobachtet. Probe 3. mit einem Tropfen = 0,4% Eisen, wird etwas oberhalb der Grenze des Mehrvergilbens liegen. Also bei ungefähr der doppelten Menge Eisengehalt als praktisch maximal vorkommt, beginnt die Einwirkung des harzsauren Eisens. Bei 7. mit fünf Tropfen Eisenchlorid = 2% Eisen beginnt die Ausscheidung von Eisenoxyd, eine Beobachtung, die sich mit der früher gemachten deckt, als nämlich festes harzsaures Eisen dargestellt wurde, und sich dieses mit einem Gehalt von fünf Tropfen oder 2% Eisen nicht mehr ganz in Ätheralkohol löste, sondern einen, wenn auch geringen Rückstand von Eisenoxyd hinterliefs.

Diese Versuche über Vergilbungseinflufs des harzsauren Eisens haben gezeigt:

Es existiert die Verbindung harzsaures Eisen und ist äufserst lichtempfindlich und in Alaunlösung beständig. Sie könnte also ein sehr wichtiger Vergilbungsgrund sein. Es wurde aber kein Unterschied in der Ausfällung durch eisenhaltiges Aluminiumsulfat und reinen Alaun gefunden, wenn der Eisengehalt innerhalb der technischen Grenze blieb, ferner bestätigte sich die Abstufung Vergilben

und Eisengehalt nicht. Es wurde endlich direkt quantitativ geprüft, dafs ein Eisengehalt, wie er sich praktisch im Papier als harzsaures Eisen vorfindet, für das Vergilben im Verhältnis zum Eigenvergilben des Harzes unschädlich ist. Die Grenze, wo ein Einflufs bemerkbar wird, liegt etwas unter dem doppelten Eisengehalt, der maximal im Papier vorhanden ist, nämlich bei etwas unter 0,4% Eisen auf die Harzmenge berechnet. Da harzsaures Eisen in der Tat aufserordentlich leicht vergilbt, wird man sich in der Praxis vor dessen Entstehung zu hüten haben, besonders möglichst eisenfreien Alaun anwenden, denn wenn es möglich sein sollte, die Eigenvergilbung des Harzes durch irgendwelche Prozesse herunterzudrücken, so wird der Gehalt an harzsaurem Eisen eine bedeutend gröfsere Rolle spielen als bei an und für sich stark vergilbendem Harz. Wichtig wäre diese Frage z. B. für die Leimung mit Stearinsäure. Mit Stearinsäure geleimte Papiere zeigten für sich kein Vergilben als gesättigte organische Säure. Es wurde dies auch durch verschiedene Versuche bestätigt. Wenn nun Stearinsäure zur Leimung für sich allein angewendet würde, so würde ein Eisengehalt allein ein etwaiges Vergilben bedingen.

Die Versuche im vorigen über harzsaures Eisen waren mit dem mittelstark vergilbenden Harz, der Sorte B vorgenommen worden, die Zahl 0,4% Eisen gibt also einen Mittelgrenzwert an.

3. Die Eigenvergilbung des Harzes und Versuche sie zu verhüten.

Nach der Erkenntnis, dafs die Eigenvergilbung des Harzes im allgemeinen noch wesentlicher ins Gewicht für die Vergilbung fällt, als die Entstehung von harzsaurem Eisen, galt es die Gründe für diese Eigenvergilbung zu finden und eventuelle Mittel zur Verhütung oder Milderung. Über die Chemie des Harzes gab das Buch von Tschirch: „Die Harze und Harzbehälter“, Aufschlufs. Harze sind sehr kompliziert zusammengesetzte Körper, die zum grofsen Teil aus Harzsäuren bestehen, farblosen, gut kristallisierten ungesättigten Säuren, deren Konstitution noch nicht klargelegt ist. Über Oxydation der Harzsäuren, Färbung der Harze, Gewinnung der Harzsäuren gibt Tschirch verschiedene Literaturbelege an, die, soweit sie in Betracht kommen, erwähnt werden sollen.

Maly fand, dafs die aus Kolophonium durch Alkohol extra-

hierten kristallisierten Harzsäuren an der Luft, besonders bei Erwärmen auf 80 bis 100° an Gewicht zunehmen.[6])

Weger untersuchte die Gewichtszunahme des Harzes in dünnen Schichten.[7])

Fahrion berichtet, dafs das Kolophonium einer Autoxydation unterliegt, er trennt die oxydierten und unoxydierten Teile der Harzsäure durch Petroläther.[8])

Labatut schiebt die Farbe des Harzes allein auf Sauerstoffaufnahme im Walde oder bei der Verarbeitung. Die Sauerstoffaufnahme wächst mit Temperatursteigerung. Es findet in Sauerstoffatmosphäre eine langsame Verbrennung unter Braunfärbung statt.[9])

Tschirch schreibt, dafs die Harzsäuren einer Oxydation, Autoxydation und Polymerisation unterliegen.

Man kann die einzelnen Harzsäuren gewinnen. Maly gibt eine Methode zur Gewinnung der Harzsäuren[10]) an, nach der aus den drei Harzsorten A, B, C die Harzsäuren gewonnen wurden. Die Harze wurden mit wässerigem Alkohol von 75% unter häufigem Rühren tagelang stehen gelassen, die Lösung abgepreſst und dieser Prozefs wiederholt, bis der Preſskuchen weifs geworden war. Hierauf wurde in starkem Alkohol in der Hitze gelöst und auskristallisieren gelassen. Die Gewinnung der Säuren, die ein Gemisch verschiedener Harzsäuren darstellen, gelang bei der weifsen Sorte A ziemlich leicht. Allerdings mifslang die Gewinnung von gröfseren Kristallen, es wurde nur eine mikrokristallinische Masse erhalten vom F. P. über 130°. Bei der Sorte B waren die braunen Bestandteile bedeutend schwerer zu entfernen und bei C gelang es überhaupt nicht ein ganz weifses Produkt zu erhalten. Es sollte nun untersucht werden, ob mit der Reinigung des Harzes von den anhaftenden gefärbten Bestandteilen eine Verminderung der Eigenvergilbung stattfand. Die Harzsäuren wurden aus Alkohollösung in die wässerige Halbstoffsuspension ausgefällt. Die Erhitzungsproben ergaben übereinstimmend bei den drei Harzsorten ein bedeutend stärkeres Vergilben der reinen Harzsäuren als des ungereinigten

6) Liebig Ann. 1872, 161 S. 115.

7) Ch. Revue 1898, Heft 11 und 12.

8) Ang. Ch. 1901.

9) Sur la coloration de la colophane. Soc. des sciences phys. et nature de Bordeaux 1903.

10) Liebig Ann. 1872, 161, S. 115.

Harzes, d. h. mit der Reinigung des Harzes ist das Harz an Vergilbungsstoff reicher geworden, mithin sind die Harzsäuren der Vergilbungsgrund. Jetzt kann auch eine Erklärung dafür erfolgen, dafs ein Zusammenhang besteht zwischen Farbe des Harzes und Vergilbbarkeit. Harzsäure C vergilbt stärker, also hat sich auch bei Harz C mehr und intensiver gefärbtes Umwandlungsprodukt gebildet, welches die dunklere Farbe bedingt.

Sind die Harzsäuren der engere Grund des Vergilbens, so fragt es sich, wie das Vergilben vor sich geht. Ist es eine Oxydation, Polymerisation oder Autoxydation? Dafs die Veränderung der Harzsäuren mit Oxydation zu tun hat, besagen schon die obengenannten Literaturauszüge. Es fragt sich, ob Vergilbbarkeit eine direkte Funktion der Oxydierbarkeit ist, dann wäre die Vergilbung durch ein Ausoxydieren zu beseitigen. Ein Mittel zur Bestimmung davon geben die Jodzahlen, welche angeben, wieviel Jod aus einer Jodlösung die ungesättigten Verbindungen des Harzes zu ihrer Absättigung gebraucht haben. Nach Ulzer[11]) wurde zu dem in Chloroform gelösten Material (angewandt wurden ungefähr 0,5 g Harz) eine abpipettierte Menge Sublimat-Jodlösung gegeben und mehrere Stunden stehen gelassen, hiernach das unverbrauchte Jod mit einer $^1/_{10}$ n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die verbrauchte Menge Jod auf 100 g Harz gibt die Jodzahl an. Die Versuchsanordnung war folgendermafsen: In einem Stehkolben von zwei Liter Inhalt wurden 25 ccm alkoholischer Sublimat-Jodlösung abpipettiert. In einem Wägegläschen, welches ganz durch den Hals des Stehkolbens ging, wurden ungefähr 0,5 g Harz genau abgewogen und in Chloroform gelöst. Das Wägegläschen mit dem Deckel wurde in dem Kolben gelassen und dieser gut verschlossen. Es zeigte sich, dafs nach zwei Stunden die 25 ccm Jodlösung verbraucht waren, so dafs bei den späteren Versuchen sofort 50 ccm zugegeben wurden. Nach Ablauf von sieben Stunden war die Reaktion beendet und wurde das unveränderte Jod mit einer eingestellten $^1/_{10}$ n Thiosulfatlösung mit Stärkelösung als Indikator zurücktitriert. Vor jeder Titration wurde der Titer der Sublimat-Jodlösung bestimmt. Wenn 1 ccm der Thiosulfatlösung 0,012333 g Jod titrieren, t ccm der Thiosulfatlösung für 25 ccm der Sublimat-Jodlösung gebraucht werden und b ccm Thiosulfatlösung zum Zurücktitrieren des Jods, so ist die Jodzahl

$$\frac{1{,}2333}{a} \cdot (2\,t - b).$$

11) Ulzer, Analyse der Fette und Wachse, S. 193.

Wenn Vergilben eine Funktion der Oxydationsfähigkeit ist, so müfste Harz C eine höhere Jodzahl zeigen als Harz B, und dieses wiederum eine höhere als Harz A. Ferner müfsten die Harzsäuren eine höhere Jodzahl zeigen als die zugehörigen Harze. Die Jodzahlen der Harze A, B, C und der zugehörigen Harzsäuren gibt folgende Tabelle an:

Tabelle V.

Tabelle der Jodzahlen der Harze A, B, C und der zugehörigen Harzsäuren.

1. Harze.

Harzsorte	angew. Menge	b	t	Jodzahl
A	0,4985	33,35	45,67	143
	0,6078	21,60		142
B	0,5878	28,60		132
	0,5852	27,60		134
C	0,5393	31,55		136
	0,5796	26,40		139
A	Mittelwert:			143
B				133
C				138

2. Harzsäuren.

A	0,4991	36,00	44,40	130
	0,6042	26,10		128
B	0,5577	32,30		125
	0,5345	34,40		125
C	0,5205	42,20		112
	0,6110	32,60		113
A	Mittelwert:			129
B				125
C				113

Aus diesen Zahlen ist zunächst ersichtlich, dafs Vergilbung und Oxydation keine Funktion voneinander sind. Es folgt aber auch die merkwürdige Tatsache, dafs die reinen Harzsäuren, die ja stärker vergilben, die niedrigeren Jodzahlen besitzen als die braungefärbten Harze.

Um festzustellen, ob Harze wirklich Sauerstoff absorbieren, wurden die Harzsorten und die zugehörigen Harzsäuren in kleinen Kolben, aufs feinste pulverisiert, einem Sauerstoffstrom während 24 Stunden ausgesetzt. Nach dieser Zeit hatten die Harzsorten um 0,5 bis 1% an Gewicht zugenommen. Die Harzsäuren absorbierten etwas weniger Sauerstoff als die Harze selbst.

Bei Bestimmung der Jodzahlen der Harze und Harzsäuren zeigte sich, dafs die Harzsäuren geringere Jodzahlen aufweisen als die brauner gefärbten Harze. Harze enthalten zum grofsen Teil Mischungen von Harzsäuren und schon veränderten Harzsäuren. Von Interesse ist es nun zu sehen, wie sich die Jodzahlen verhalten, wenn Harze starkem Vergilben, also der Hitze ausgesetzt werden. Wenn der gröfsere Gehalt der Harze an oxydierbaren Substanzen — verglichen mit dem der Harzsäuren — von Vergilbungsprodukten herrührt, die aus den Harzsäuren entstanden sind, so müssen jetzt in der Wärme bei den Harzsäuren die Jodzahlen analog zunehmen mit Beginn der Vergilbung und Bildung solcher noch stärker oxydierbaren Substanzen. Andererseits absorbieren die oxydierbaren Verbindungen Sauerstoff in der Wärme, so dafs die Jodzahlen abnehmen müfsten. Jedenfalls müfsten die Jodzahlen der erhitzten Harzsäuren gegenüber den früheren steigen, oder wenn sie durch Überwiegen der Sauerstoffabsorption in der Hitze schon unter die früheren Zahlen gesunken sind, immer noch gröfser sein als die der gleichzeitig erhitzten Harze, bei denen die Arbeit, die stärker oxydierbaren Stoffe zu erzeugen, schon teilweise geleistet war. Die Jodzahlen für die erhitzten Harze sind:

A 118
B 116
C 115,

für die Harzsäuren:

A 107
B 109
C 111.

Diese Zahlen ergeben, dafs die vorhin genannte Theorie nicht gut möglich ist, da die Harzsäuren kleinere Werte zeigen als vor dem Erhitzen und doch kleiner sind als die der zugehörigen Harze. Möglich ist, dafs im Harz und in den Harzsäuren für das Vergilben indifferente, aber stark oxydierbare Körper vorhanden sind. Ein solcher Körper, der bei der Behandlung des Rohharzes mit wässerigem Alkohol löslich war, bewirkte das Fallen der Jodzahlen der Harzsäuren gegenüber den Harzen. In den Harzsäuren sind vermutlich auch solche indifferente stark oxydierbare Körper vorhanden; in Harzsäure A, die am wenigsten vergilbt, aber die höchste Jodzahl zeigt, wird die gröfste Menge dieses Körpers enthalten sein, in C die geringste Menge. Nach dem Erhitzen nun ist dieser Körper oxydiert als leichtest oxydierbarer Bestandteil, die Jodzahlen haben abgenommen und zwar am meisten bei Harzsäure A, am wenigsten bei C. Es scheint die Vergilbung der geringen Abnahme der Jodzahl der Harzsäure C nach, die ja am stärksten vergilbt, nicht auf Oxydation der vergilbbaren Bestandteile zu beruhen. Um die Rolle des Sauerstoffes bei der Vergilbung direkt festzustellen, wurden Proben der Harze und Harzsäuren feinst pulverisiert in Reagensgläser gegeben, eine Probe nach Vertreibung der Luft mit Sauerstoff gefüllt, eine andere Probe mit Stickstoff. Die Proben wurden einige Tage hindurch dem Lichte einer Bogenlampe ausgesetzt und nach dieser Zeit die Vergilbung bestimmt. Es zeigte sich, dafs alle Proben vergilbt waren, gleichgültig ob in der Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre belichtet. Die Proben in der Sauerstoffatmosphäre waren etwas stärker vergilbt. Hieraus kann geschlossen werden, dafs Vergilben nur zum kleinen Teile Oxydation ist. Ob die vorhin versuchte Erklärung unter Zuhilfenahme leicht oxydierbarer nicht vergilbender Körper für die Gröfse der Jodzahlen der Harze und zugehörigen Harzsäuren sowie der Veränderung der Jodzahlen nach Erhitzen Berechtigung hat oder nicht, jedenfalls ist die Vergilbung keine Funktion der Oxydierbarkeit.

Um Mittel zu finden, das Weitervergilben des Harzes zu verhüten, wurde zunächst der Versuch gemacht, die Harze ausvergilben zu lassen. Wenn im Harz der polymerisierbare Teil sich polymerisiert hatte, so konnte der Rest vielleicht nicht mehr weiter vergilben. Es wurde das Harz fünf Stunden lang mit Wasser gekocht und dann aus alkoholischer Lösung auf Halbstoff suspendiert. Der Vergleich mit dem Rohharz gab keine Veränderung. Dann wurde dieselbe Harzsorte fünf Stunden lang auf 110° erhitzt, dieses Harz zeigte

stärkeres Vergilben als das Naturharz. Es würde wohl der ganze Gehalt an Harzsäure im Harz sich auf die Dauer verändern und dann nach der Umwandlung vielleicht konstant bleiben, aber bei der Fällung auf Papier so stark an sich gefärbt sein, dafs das Papier schon frisch bereitet gelb sein würde. So war bei den früheren Fällungen beobachtet worden, dafs schon ein dunkleres Harz einen leichten gelben Schimmer bei der Fällung erzeugte.

Wenn die oxydierbaren Säuren durch Polymerisation oder Autoxydation vergilben, so könnte vielleicht eine grundsätzliche Veränderung der Harzsäuren eine Polymerisation oder Autoxydation verhüten, wenn z. B. die Harzsäuren zuerst oxydiert würden. Da mit der Oxydation nicht unbedingt Vergilbung verknüpft zu sein brauchte, so könnte es andererseits möglich sein, durch eine Oxydation der Harzsäuren Körper zu erzeugen, die nicht mehr in dem Mafse vergilben wie die oxydierbaren Harzsäuren. Die Oxydationsversuche wurden mit Chlorkalk vorgenommen.

Von der Harzsorte C wurde eine Probe aufs feinste pulverisiert in eine Mischung von Chlorkalk und Wasser eingerührt und zwölf Stunden stehen gelassen. Dann wurde Salzsäure zugegeben, das Harz abfiltriert und auf Tonteller getrocknet. 2 g der getrockneten Substanz aus alkoholischer Lösung auf Papierstoff suspendiert gab im Vergleich zu Harz C eine bedeutend geringere Vergilbung.

Bei einem neuen Versuch wurden Proben von Harz mit einer Chlorkalklösung von 4° Bé. verrührt, drei Tage stehen gelassen und abfiltriert. Diese Methode ist viel sauberer als die vorige, da bei der ersten Methode der unlösliche Kalk vorhanden war, welcher erst durch Salzsäure zerstört werden mufste. Aufserdem kamen Verunreinigungen des Chlorkalks wie Kieselsäure in das Harz. Die Proben, die nach dieser Methode behandelt worden waren, zeigten aber keinerlei Aufhellung im Vergleich zu den Harzen selbst. Es scheint eine Lösung von 4° Bé. zu schwach zu sein. Bei diesen ersten beiden Methoden war das Harz zwar feinst pulverisiert, bot aber sicher keine so günstige Angriffsfläche, wie wenn das Harz aus einem Lösungsmittel gefällt würde. Solche Lösungsmittel sind Natronlauge oder Soda und Alkohol. Die folgenden Versuchsgruppen wurden also mit fein gefälltem Harz vorgenommen.

Zunächst wurde ein Versuch angesetzt, bei dem das Filtrieren des chlorierten Harzes nachher vermieden werden sollte, so dafs also gleich der Papierstoff in die Suspension des ausgefällten chlorierten Harzes gegeben werden konnte. 5 g Harz wurden in verdünnter

Natronlauge gelöst und in einer Mischung von Chlorkalk und Wasser drei Tage stehen gelassen. Dann wurde durch Salzsäure der Chlorkalk zersetzt. Damit bei der Fällung auf Papier die Salzsäure die Cellulose nicht zerstörte, wurde nochmals schwach alkalisch gemacht und dann mit der unschädlichen Essigsäure angesäuert. Dieser Versuch mifslang, da durch das Alkali der Eisengehalt des Chlorkalks als Eisenoxyd gefällt wurde und das Harz bräunlich färbte.

Die nächste Versuchsgruppe wurde wieder mit feingefälltem Harz vorgenommen, die Bleichung mit einer unfiltrierten Mischung von Chlorkalk und Wasser, nachher das Harz aber abfiltriert. Es wurde zuerst im grofsen und ganzen der letzte Versuch wiederholt, also Eintragung einer Harzseife in die Chlorkalkmischung und Zerstörung des Chlorkalks durch Salzsäure, dann wurde das ausgefällte Produkt, das diesmal natürlich nicht durch Eisenoxydfällung verunreinigt war, filtriert, gut ausgewaschen und Vergleichsproben mit dem ursprünglichen Harz vorgenommen. Es ergab sich ein ziemlich stark vergilbendes Produkt. Bei diesem Versuch war bei der Zugabe der Harzseife zur Chlorkalklösung harzsaures Calcium entstanden, welches dem Oxydationsprozefs unterliegen sollte. Bei einem neuen Versuch wurde wie vorhin eine Harzseife hergestellt, aus dieser aber zuerst durch Salzsäure das Harz als Harzsäure ausgefällt, mit Lauge versetzt, bis eben noch sauere Reaktion herrschte und dann mit Chlorkalk versetzt. Die Weiterbehandlung erfolgte wie vorher. Das Vergilbungsresultat zeigte eine bedeutende Aufhellung.

Endlich wurden die beiden letzten Versuche wiederholt, diesmal aber mit einer starken Chlorlösung. Die Harzseife wurde in die Chlorkalklösung eingetragen, Salzsäure zugegeben, bis sich Chlor zu entwickeln begann, drei Tage stehen gelassen, der Chlorkalk mit Salzsäure vollständig versetzt und mit dem abfiltrierten Produkt Vergilbungsversuche gemacht. Es zeigte sich wieder sehr wenig Besserung, wahrscheinlich weil wieder das Calciumsalz ausgefällt war.

Bei einem neuen Versuch wurde aus der Harzseife zunächst das Harz durch Salzsäure gefällt, dann in die starke filtrierte Chlorkalklösung eingetragen, Salzsäure bis zur Chlorentwicklung zugegeben, vier bis fünf Tage stehen gelassen und dann wie vorhin der Chlorkalk durch Salzsäure versetzt und das Harz abfiltriert. Die Vergilbungsprobe ergab ein Produkt, welches, aus alkoholischer Lösung auf Halbstoff suspendiert, ein fast nicht merkliches Vergilben zeigte.

Das wesentliche Prinzip für die Darstellung von fast unvergilbbarem Harz ist also Eintragung von in salzsäurehaltigem Wasser fein suspendiertem Harz in eine genügend starke Chlorkalklösung.

Die gebleichte Substanz auf ihre Eigenschaften geprüft, ergab folgendes Resultat:

Das Aussehen ist hell gelblich, die Struktur pulverig, der Schmelzpunkt ist auf über 100° gestiegen. Bei 120° entwickeln sich stark riechende Dämpfe unter Dunkelfärbung der Substanz. Die Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt von 16,9%. Die Jodzahl ist auf 33 gesunken. In Alkohol und Äther löst sich die Substanz vollkommen. Mit Soda verseift sie sich sehr schnell und hinterläfst einen kleinen weifsen Satz wahrscheinlich vom Calciumgehalt, der von dem Chlorkalk herrührt. Es wurde eine Durchschnittsleimung gemacht: 1,7 g gebleichtes Harz wurden mit calc. Soda und etwas Wasser verseift, die Seife mit Wasser bis zur Lösung gekocht, Stärke zugegeben und unter Kochen gelöst, dann der Leim in 1,5 Liter Wasser, in dem 100 g Halbstoff suspendiert waren, eingetragen und mit 100 ccm Alaunlösung (1 : 10) das Harz gefällt. Nach vier Stunden Erhitzen zeigte die Schöpfprobe erst ein sehr geringes Vergilben. Eine Probe gebleichten Harzes, die ein halbes Jahr gelagert hatte, zeigte die Eigenschaft, sich nur ganz braun zu verseifen. Aus der Seifenlösung fiel das Harz dunkel aus und färbte den Stoff stark gelb. Bei der Verseifung bildete sich zunächst eine Lösung, aus der das Harz hell ausfiel, ein schwer verseifbarer schmieriger Rest blieb übrig, der sich erst nach längerem Kochen in der Sodalösung löste. Diese Eigenschaft fand sich bei keiner anderen Probe gebleichten Harzes mehr vor. Alle später angefertigten Proben verseiften sich hell und waren demnach für die Leimung brauchbar. Es galt nun die Stärke der Chlorlösung festzustellen, die genügte um das Harz auszubleichen. Zu diesem Zwecke wurde aus einer Harzseife Harz mit Salzsäure gefällt und abfiltriert. Proben von je 10 g (auf das trockene Harz berechnet) dieses fein gefällten Harzes wurden in verschiedenen Chlorlösungen suspendiert. Die Chlorlösungen waren 10° Bé. stark (ein Teil Chlorkalk in acht Teile Wasser). Variiert wurde die Menge Chlorlösung und zwar:

1. auf 10 g Harz 50 ccm Chlorlösung (10°)
2. „ 10 „ 80 „ „ „
3. „ 10 „ 100 „ „ „
4. „ 10 „ 150 „ „ „
5. „ 10 „ 200 „ „ „

Nach einem Tag Stehen war bei allen Proben noch Chlor mit Jodkaliumstärkepapier nachzuweisen, nach zwei Tagen war das Chlor bei 1. verschwunden, nach fünf Tagen zeigten ebenfalls noch 2. bis 5. Chlor. Es genügten also für 10 g Harz 80 oder, um ganz sicher zu gehen, 100 ccm Chlorlösung von 10° Bé. oder auf 1kg Harz etwa 1200 g Chlorkalk.

Für die Darstellung im grofsen hat sich folgende Versuchsanordnung als zweckmäfsig erwiesen:

5 kg Harz werden mit 1800 g Natriumhydroxyd gelöst. Die Harzseife wird unter Kochen in Wasser gelöst, wobei sich je 100 g Harz in Seifenform in 0,5 Liter Wasser lösen. Die Lösung läfst man erkalten und fällt unter Rühren das Harz mit starker Salzsäure, die eisenhaltig sein darf, im Überschufs. Es mufs unbedingt Sorge getragen werden, dafs die Flüssigkeit sich hierbei nicht stark erwärmt, da sonst ein Zusammenbacken der feinen Harzteilchen stattfindet, und dadurch eine nachherige feine Verteilung und grofse Angriffsfläche für das Chlor verhindert würde. Das ausgefällte Harz wird abfiltriert und nafs in die Chlorkalklösung eingerührt, so dafs auf 1 kg Harz 10 Liter Chlorkalklösung von 10° Bé. (ca. 1200 g Chlorkalk) kommen. Ein weiterer Säurezusatz ist nicht notwendig, da das ausgefällte Harz genügend Salzsäure enthält. In der Chlorkalklösung läfst man das Harz fünf bis acht Tage, filtriert es ab und kann es dann gleich zur Leimung benutzen.

Wenn auf diese Weise gelungen ist, das Vergilben des Papieres durch Harzleim bedeutend einzuschränken, so kommt natürlich jetzt die Möglichkeit des Vergilbens durch harzsaures Eisen in Betracht. Man mufs sich also hüten, zur Fällung einen zu stark eisenhaltigen Alaun zu verwenden. Ein gutes technisches Aluminiumsulfat wird das Vergilben durch die Eigenvergilbung des gebleichten Harzes, die ja immer noch etwas vorhanden ist, sicher nicht wesentlich vermehren.

E. Die Chlorbleiche.

Aus Tabelle II und III folgerte, dafs auch ungeleimte gebleichte Stoffe dem Vergilbungsprozefs bei Licht und Wärme unterliegen. Dieses Vergilben hat seine Ursache in der Oxydation der Cellulosefaser selbst durch die unterchlorige Säure des Chlorkalks. Schwalbe bezeichnet die unterchlorige Säure als ein aufserordentlich energisches Oxydationsmittel für die Cellulose.[12]) Nach Witz wirkt schon eine Chlorkalklösung von 0,5° Bé. Oxydcellulose bildend.[13]) Inwiefern nun der schädigende Einflufs der Chlorbleiche für die Vergilbung des Papieres in Betracht kommt, folgert schon zum grofsen Teil aus Tabelle III. In der Versuchsreihe III dieser Tabelle sind verschiedene gebleichte Stoffe erhitzt mit verschiedenartigem Vergilbungsresultat. Alle Stoffe, bei denen nach dem Bleichprozefs die Bleichflüssigkeit noch längere Zeit in Berührung mit der Cellulose geblieben war, vergilbten. Nach dem Bleichprozefs war der Stoff mit der Flüssigkeit ohne weiteres in die Stoffkiste gelassen worden, wo durch durchlochte Steine die Bleiche allmählich abtropfte. Bei diesem Prozefs schienen die Bleichreste stärker zerstörend zu wirken als die unterchlorige Säure bei der Bleiche selbst. Bei einer so starken Bleiche wie die Verdünnung 1 : 10 (Muster 10) entstand nach dreiundzwanzigstündigem Lagern in jener Bleiche und nachheriger sofortiger Verarbeitung erst nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen eine minimale Vergilbung. Allerdings spielt die Güte des Stoffes eine grofse Rolle. Dieser Stoff, ein neuer Stoff aus Wäscheabschnitten, ist besonders widerstandsfähig gewesen. Nach acht Tage langer Nachwirkung des Chlors vergilbte dieser Stoff aber auch ziemlich bedeu-

12) Chemie der Cellulose I, 1910, S. 138.
13) Witz Bull. Rouen 10, 416 bis 464 (1882).

tend. Zur systematischen Prüfung des Einflusses der Stärke der Chlorlösung und der Lagerungsdauer bei der Chlorbleiche wurden zwei Stoffsorten benutzt, einmal die schon oft angewendeten Abschnitte und dann noch ein Stoff aus älteren guten Hadern, ein Gemisch von Baumwolle und Leinen. Es zeigte sich bei den Proben grofse Widerstandsfähigkeit gegen die Bleiche. Die Versuchsanordnung ist tabellarisch angeordnet:

Tabelle VI.

Einfluſs des Chlors auf zwei Stoffe nach Stärke und Dauer.

A. Halbstoff aus neuen Wäscheabschnitten:

1. ungebleicht, nach 30 Stunden Erhitzen unverändert;
2. gebleicht, ungelagert:
   a) minimal: 100 g Stoff 22 Stunden gebleicht mit 1 ccm Chlorlösung (4° Bé.) auf 900 ccm Wasser + Stoffvolumen, nach 30 Stunden Erhitzen unverändert;
   b) maximal: 100 g Stoff 22 Stunden gebleicht mit 100 ccm Chlorlösung (4° Bé.) auf 1250 ccm Wasser + Stoffvolumen, nach 30 Stunden unverändert;
3. gebleicht, gelagert: minimal gebleicht (wie 2a), drei Wochen gelagert, nach 30 Stunden Erhitzen unverändert.

B. Gemischter Stoff:

1. ungebleicht, nach 30 Stunden Erhitzen unverändert;
2. gebleicht, ungelagert:
   a) minimal (wie vorher), nach 30 Stunden Erhitzen unverändert;
   b) mittel: 100 g Stoff 22 Stunden gebleicht mit 30 ccm Chlorlösung (4° Bé.) auf 1125 ccm Wasser + Stoffvolumen, nach 30 Stunden Erhitzen unverändert;
   c) maximal (wie vorher), nach 24 Stunden Erhitzen unverändert, nach 30 Stunden Vergilbungsbeginn;
3. gebleicht, gelagert: 12 Stunden mittel gebleicht (wie 2b), zwei Wochen gelagert, nach 24 Stunden Vergilbungsbeginn, nach 30 Stunden deutlich gelb.

Die Tabelle zeigt die grofse Widerstandsfähigkeit der Stoffe gegen Chlorbleiche. Der neue Stoff aus Abschnitten ist nach 30 Stunden in keinem Falle zur Vergilbung zu bringen, der ältere, aber auch recht gute Stoff nur in zwei Fällen. Die Untersuchungen sind

schwierig durchzuführen, da die Stoffe weifs sein müssen, um die schwache Vergilbung zu erkennen und da minderwertige Stoffe, bei denen weniger Widerstand vorausgesetzt werden darf, stets gefärbt sind. Es findet sich aber auch hier bestätigt, dafs der stärkste Vergilbungsgrund weniger eine starke Bleiche ist als das lange Einwirken der Bleichreste. Minimal und Maximal sind die Bezeichnungen für die schwächste und stärkste Chlorbleiche, die im Fabrikationsbetriebe vorkam. Der maximal 22 Stunden lang gebleichte Stoff vergilbte weniger als der 12 Stunden mittel gebleichte, der zwei Wochen lang gelagert hatte. Wenn man also Vergilbung vermeiden oder wenigstens annähernd verhüten will, so ist es wesentlich, die Chlorreste zu zerstören, dann ferner, nicht zu stark zu bleichen und möglichst widerstandsfähige Stoffe zu wählen. Auch hier kann man orientierende Vorversuche machen mittels der Erhitzungsmethode.

Eine besondere Anwendung wird der Vergilbungseinfluſs des Chlors bei der Bleichung des Stroh- und Holzzellstoffes haben. Es ist aus der Praxis bekannt, dafs Papiere, die Stroh- und Holzzellstoff enthalten, besonders zur Vergilbung neigen. Auch aus Tabelle III ergibt sich die Vergilbungsfähigkeit der beiden genannten Stoffe. Es wurden verschiedene Holzcellulosesorten der Hitze ausgesetzt, und bei allen Sorten zeigte sich sehr schnelles und starkes Vergilben. Bei der Holzcellulose speziell liegt eine Möglichkeit schon in dem Harzgehalt. Beim Kollern scheidet sich z. B. Harz aus, welches vom Harzgehalt des Holzes herrührt, aus dem die Cellulose entstanden ist. Bei beiden Cellulosesorten wird aber genau wie beim Hadernstoff die Bleiche eine bedeutende Rolle spielen. Leider läfst sich der Einfluſs der Bleiche auf Vergilbbarkeit auch hier wegen der starken Färbung des ungebleichten Rohstoffes nicht durchführen, doch wird das Analogon zum Hadernstoff bestehen, besonders wird hier noch ein Moment hinzutreten, das ist die eventuelle Zugabe von Schwefelsäure zur Bleichflüssigkeit, um die Intensität der Bleiche zu erhöhen. Schwefelsäure gibt Anlafs zur Bildung von Hydrocellulose, so dafs hier dieser Vergilbungsgrund noch hinzutritt. Sofern bei der Stroh- und Holzcellulose noch weitere Momente für Vergilbung vorhanden sind, die vielleicht in der speziellen Eigenschaft dieser Stoffe liegen könnten, ist nicht näher untersucht worden. Der Rohstoff bei den Hadern hatte sich als unvergilbbar erwiesen. Bei diesen Stoffen aus Holz und Stroh könnten nun aufser Bleichresten in der Cellulose Reste vorhanden sein aus dem Entholzungsprozefs. Jedenfalls bleibt die Tatsache bestehen, dafs Holz- und Strohcellulose ziemlich stark

vergilben und dafs man, wenn man fast unvergilbbares Papier herstellen will, am besten einen Stoff nimmt, der keine Entholzung vorher durchzumachen hat. Die Hauptstärke der Vergilbung liegt an der Harzleimung, deren Gründe und Herabminderung unter B besprochen wurde. Ob der animalische Leim grofsen Einflufs auf die Vergilbung hat, kann nicht ohne weiteres gesagt werden, da die Papiere stets vegetabilisch und animalisch geleimt werden. Die oft grofse Haltbarkeit alter Papiere aus Dokumenten, die nur animalisch geleimt wurden, beweist, dafs der animalische Leim ein nicht starker Vergilbungsgrund zu sein scheint. Wahrscheinlich können hier bakterielle Einflüsse auftreten, da Gelatine ein guter Nährboden für Mikroorganismen ist. Andererseits wirkt der Alaun, der zur Fällung angewendet wird, aber konservierend. Die Hitze wird hier wohl nicht als beschleunigender Faktor zu gelten haben.

Die Frage soll nicht näher untersucht werden.

F. Zusammenfassung.

Das Ergebnis der Untersuchungen nach den Gründen des Vergilbens von Papieren und seiner Verhütung läfst sich in folgender tabellarischer Übersicht zusammenfassen:

I. Erkennung des Vergilbens:

Lagern:	Luft und Licht:	Wärme:
mindestens ein Jahr.	zirka eine Woche.	3—5—30 Stunden.

II. Gründe des Vergilbens und Verhütung desselben:

A. Holzschliff:
Reaktion: Phloroglucin und Salzsäure.

B. kein Holzschliff:

1. Strohstoff- oder holzcellulosehaltig. Vergilbungsgrund teilweise Chlor (s. 2a), teilweise Harz.

2. Reiner Lumpenstoff.

a) Chlorbleiche.
Verhütung: nach der Bleiche auswaschen, nicht m. d. Bleichfl. lagern. Stärke der Bleiche v. geringem Einflufs bis Stärke 1:10 (1 = 4° Bé.)

b) Harzleimung.

c) Farbstoffzusatz erzeugt Verschiefsen.

1. Harzsaures Eisen praktisch meist ohne schädlichen Einflufs. Grenze bei 0,4 % Eisen auf das Harz berechnet.

2. Harz selbst.
Verhütung: Behandeln des Harzes mit Chlorkalklösung.

Fast unvergilbbar läfst sich ein Papier herstellen, das aus Lumpen besteht ohne Zusatz von Holz- oder Strohcellulose. Die Lumpen dürfen ziemlich stark gebleicht sein, aber nicht lange mit der Bleichflüssigkeit lagern. Als vegetabilischen Leim für fast unvergilbbare Papiere benutzt man mit Chlor oxydiertes Harz oder Stearinleim, als Fällungsmittel ein möglichst eisenarmes Aluminiumsulfat.